

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096769

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.CI.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-242921

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1992

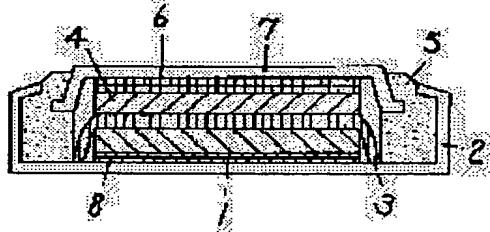
(72)Inventor : HASEGAWA MASAKI
MURAI SUKEYUKI
ITO SHUJI
MIFUJI YASUHIKO
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive electrode for nonaqueous electrolytic Li secondary battery with high voltage and high energy density by using LiNiO₂ in which the reflecting peak intensity ratio on a specified surface by X-ray diffraction is 1.20 or more.

CONSTITUTION: A Li source and a Ni source are mixed with a small quantity of water in the mole ratio of Li to Ni of the Li source and Ni source of 1:1, and baked in the atmosphere. The baked material is used as an active material to form a positive electrode. The active material, acetylene black of conductive agent, and an ethylene polyfluoride resin as a binder are first mixed together in the ratio of 7:2:1 by weight. The mixture is sufficiently dried to form a positive electrode mix, which is then pressurized and molded into pellets to form a positive electrode. In this constitution, LiNiO₂ in which the peak intensity ratio (003/104) of reflection of 003 face to 104 face by X-ray diffraction is 1.20 or more is selectively used. Thus, the positive electrode stabilized in price and supply and having a high voltage and a high capacity can be provided.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96769

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl. ⁵ H 01 M 4/58 4/02 10/40	識別記号 C	府内整理番号 Z	F I	技術表示箇所
--	-----------	-------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-242921	(71)出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日 平成4年(1992)9月11日	(72)発明者 長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池用正極

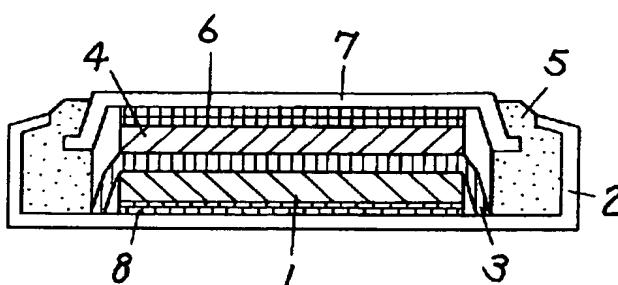
(57)【要約】

【目的】 高電圧、高エネルギー密度を有し、なおかつ低価格で安定して供給される非水電解質リチウム二次電池用正極を提供する。

【構成】 非水電解質リチウム二次電池の正極活物質材料として、X線回折法による003面の反射のピーク強度と104面の反射のピーク強度の強度比(003/104)が1.20以上であるLiNiO₂を用いる。

【効果】 正極活物質として、上記のLiNiO₂を用いることで、価格や供給面で安定しており、なおかつ高電圧、高容量を有する非水電解質リチウム二次電池用正極を容易に得ることができる。

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体
- 7 封口板
- 8 正極集電体



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを可逆的に吸蔵放出することのできる正極と、リチウムまたはリチウムを主体とする化合物を含む負極、および非水電解質からなる非水電解質リチウム二次電池に用いる正極であり、X線回折法による003面の反射のピーク強度と104面の反射のピーク強度の強度比(003/104)が1.20以上であるLiNiO₂を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が行われている。

【0003】これまで非水電解質二次電池の正極活物質として、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂、LiNiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂、TiS₂、MoS₂などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されており、これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持つ。特に、LiCoO₂やLiNiO₂、LiMn₂O₄は4V級の非水電解質リチウム二次電池用正極活物質として注目されている。

【0004】しかし、これらの中で特性的に最も有望な正極活物質であるLiCoO₂は、コバルトが高価な元素であり、高コストとなってしまう。さらには、原料の供給面での不安もあり、世界情勢の変化による供給不足、価格の高騰等の可能性も考えられる。また、LiMn₂O₄やLiNiO₂は、特性的にはLiCoO₂と比較して若干劣っている面もあるが、その原料であるマンガンやニッケルの化合物が非常に低コストで安定して供給され、コストや原料供給の面での心配はない。さらに、LiNiO₂はLiCoO₂と同様の組成、構造を有しており高容量、高電圧のリチウム二次電池用正極活物質として期待される材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、LiNiO₂を正極活物質として用いる場合、その合成が容易ではない。ジャーナル・オブ・アメリカンケミカルソサエティー、76巻、1499頁(1954)に記載されているように、無水水酸化リチウムと金属ニッケルを酸素雰囲気下で反応して合成することができるが、正極活物質としての特性は不十分なものである。また、ケミストリー・エクスプレス、6巻、3号、161項(1991)に記載されているように、水酸化ニッケルと硝酸ニッケルを水溶液系で反応させて前駆体を経由して800°Cで焼成することにより、特性の良い活物質を得ること

10

2

ができるといった報告もあるが、合成方法としては非常に複雑なものとなってしまう。なおかつ、この方法では再現性が悪く、その特性に大きなばらつきがみられる。そこで、前述の方法と比較しより容易な合成方法として、Li源とNi源の混合物を加熱焼成することによる直接反応が考えられる。この場合Li源としては硝酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムが、Ni源としては硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルが考えられる。600°Cから850°Cの範囲の温度で焼成した場合には、いずれのLi源、Ni源の組合せでもLiNiO₂の合成は可能であるが、出発原料により、容量的に劣った特性を持つ結晶相の混入がみられる場合がある。この特性の劣った結晶相の生成のため、充放電容量が著しく低下する。従って、優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を得るためには、前記の特性の劣った結晶相の混入の少ない材料を用いる必要がある。

【0006】本発明は、このような問題点を解決するもので、優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】リチウムを可逆的に吸蔵放出することのできる正極と、リチウムまたはリチウムを主体とする化合物を含む負極、および非水電解質からなる非水電解質リチウム二次電池に用いる正極であり、X線回折法による003面の反射のピーク強度と104面の反射のピーク強度の強度比(003/104)が1.20以上であるLiNiO₂を含むことを特徴とするものである。

【0008】

【作用】ニッケルとリチウムの複合酸化物の一つとしてLiNiO₂の組成で示される化合物が存在する。このLiNiO₂は同様の組成を持つLiCoO₂と同じ六方晶系の結晶構造を持ち、非水電解質リチウム二次電池用正極活物質として優れた特性を示す可能性が大いに期待される。しかしながら、合成が容易ではなく安定した特性を得ることが非常に困難である。

【0009】そこでまず、出発原料として、Ni源に硝酸ニッケル、水酸化ニッケルおよび炭酸ニッケルを、Li源に硝酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用い焼成条件について検討した結果、600°Cから850°Cの温度範囲での焼成により特性の優れた六方晶の結晶相の合成が可能であることが解った。600°C以下の温度では十分に反応が進まず、また850°C以上の温度では岩塩型の構造を持つ特性の劣った結晶相が安定に生成してしまう。しかしながら、850°C以下の温度で焼成した場合でも、出発原料の違いにより容量に大きな差が見られた。前述の出発原料の組合せの中では硝酸リチウムと水酸化ニッケル、炭酸ニッケルの少なくとも一方との組合せの場合に大きな容量が得られた。

【0010】このとき、X線回折測定による各サンプル

20

20

30

40

50

の回折パターンを詳しく調べたところ、出発原料の違いにより各ピークの強度比が異なっており、特に003のピーク強度が大きく変化していた。各サンプルの003面のピーク強度を定量的に比較するため強度変化の小さな104面のピークとの強度比(003/104)のを計算したところ、容量の大きなサンプルでは003/104のピーク強度比は大きく、逆に容量の小さなサンプルではピーク強度比も小さくなっていた。特に003/104が1.20以上のサンプルで優れた特性を有していた。岩塩型の結晶構造では003に対応する反射は現れないことから、003のピーク強度が小さくなる程岩塩型の結晶相の混入の割合が大きく容量も小さくなっていると考えられる。従って、003/104の値が大きな、好ましくは1.20以上のLiNiO₂を用いることにより、優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を得ることができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するがこれら実施例に限定されるものではない。

【0012】(実施例1) 本実施例では、出発原料としてリチウム源にLiNO₃(硝酸リチウム)、Li(OH)₂(水酸化リチウム)、Li₂CO₃(炭酸リチウム)、ニッケル源にNiNO₃(硝酸ニッケル)、Ni(OH)₂(水酸化ニッケル)、NiCO₃(炭酸ニッケル)のそれぞれを用いた場合の生成物を正極活物質に用い、負極活物質にリチウムを用いた場合について説明する。

【0013】まず、Li源とNi源のそれぞれの組合せについてリチウムとニッケルがモル比で1:1となるようにはかり取り、分散媒として少量の水を加え充分に混*

*合した後、乾燥させ大気中650°Cで12時間焼成し黒色の焼成物を得た。得られた焼成物について粉末X線回折測定を行い各々のX線回折パターンを得た。焼成物の代表的なX線回折パターンをとして硝酸リチウムと炭酸ニッケルを出発原料とした場合のパターン図2に示す。

【0014】次に、各焼成物を活物質として用い正極を作製した。正極の作製はまず、活物質と導電剤であるアセチレンブラックと結合剤としてのポリフッ化エチレン樹脂を重量比で7:2:1となるように混合し、充分に乾燥したものを正極合剤とした。この正極合剤0.15gを2ドン/cm²で直径17.5mmのペレット状に加圧成型し正極とした。

【0015】以上のように作製した電極を用いて製造した電池の断面図を図1に示す。正極1をケース2に置き、正極1上にセバレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4としては、厚さ0.8mm、直径17.5mmのリチウム板をポリプロピレン製ガスケット5及び負極集電体6を付けた封口板7に圧着した。非水電解質として、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを用いた。これをセバレータ3上、正極1上及び負極4上に加えた後、電池を封口した。

【0016】以上の様にしてそれぞれの組合せについて電池を作成し、その初期放電容量を調べた。

【0017】充放電の条件は、0.5mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.3Vの電圧規制とした。表1にそれぞれの電池の初期放電容量と003/104を値を示す。

【0018】

【表1】

	Ni(NO ₃) ₂	Ni(OH) ₂	NiCO ₃
LiNO ₃	13.96 1.12	15.78 1.24	16.87 1.32
Li(OH)	7.80 0.87	9.10 0.92	2.41 0.57
Li ₂ CO ₃	10.22 0.98	3.52 0.65	3.02 0.62

上段：初期容量(mAh)，下段：003/104ピーク強度比

【0019】表1に示すように003/104の値が

1.20以上である硝酸リチウムと炭酸ニッケル、硝酸

リチウムと水酸化ニッケルの出発原料の組合せの場合に大きな容量が得られることが解った。その中でも特に、

5

硝酸リチウムと炭酸ニッケルの組合せ場合に最も容量が大きくなり、 $003/104$ の値も1.32と最大の値となっている。逆に、 $003/104$ の値の小さな場合、特に、1.00以下の場合にはその容量は小さく、初期容量が100mA·h以下と正極活物質としては不充分な特性となっている。

【0020】以上に示した結果のように、X線回折法により 003 面の反射と 104 面の反射のピーク強度比の値を計算し、その $003/104$ の値が1.20以上の LiNiO_2 を正極活物質材料として用いることにより、優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を容易に得ることができる。

【0021】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、リチウムを可逆的に吸収放出することのできる正極と、リチウムまたはリチウムを主体とする化合物を含む負極、および非水電解質からなる非水電解質リチウム二

6

次電池に用いる正極であり、X線回折法による 003 面の反射のピーク強度と 104 面の反射のピーク強度の強度比($003/104$)が1.20以上である LiNiO_2 を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池用正極を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電池の縦断面図

【図2】 LiNiO_2 のX線回折パターンを示す図

【符号の説明】

1 正極

2 ケース

3 セパレータ

4 負極

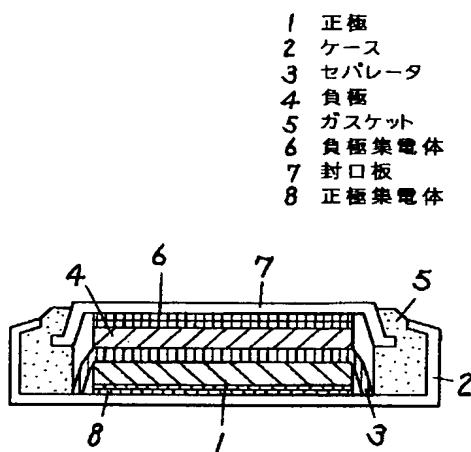
5 ガスケット

6 負極集電体

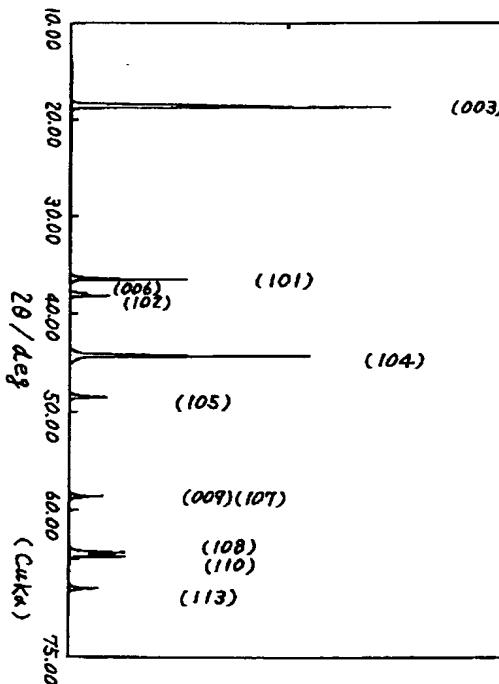
7 封口板

8 正極集電体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 吉徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内